

***А. А. Филатов^{1,2*}, Н. Г. Молчанова¹, А. А. Панкратов¹,
А. В. Суздальцев¹, Ю. П. Зайков^{1,2}***

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург.

* *fill.romantic@yandex.ru*

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ ALZR15 ИЗ ОКСИДОВ

В работе изложены некоторые закономерности нового энергоэффективного способа получения лигатур Al–Zr путем электролитического разложения оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 в оксидно-фторидных расплавах $KF-NaF-AlF_3$. В серии экспериментов показана принципиальная возможность получения стандартизованной лигатуры AlZr15 с извлечением циркония из оксида 96–99.5 %. Исследованы некоторые особенности структуры полученных лигатур.

Ключевые слова: оксидно-фторидный расплав, ZrO_2 , электролиз, лигатура, Al–Zr.

***A. A. Filatov, N. G. Molchanova, A. A. Pankratov,
A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov***

METHOD FOR OBTAINING ALZR15 MASTER ALLOY FROM OXIDES

Some features of a novel energy effective method for Al–Zr master alloy synthesis via the electrolytic decomposition of Al_2O_3 and ZrO_2 oxides in $KF-NaF-AlF_3$ oxide-fluoride melts described. Principal ability of AlZr15 master alloy obtaining with the zirconium yield of 96–99.5 % was shown in a number of electrolysis tests. Structure of typical Al–Zr master alloy was investigated.

Keywords: oxide-fluoride melt, ZrO_2 , electrolysis, master-alloy, Al–Zr.

Введение. Сплавы алюминия с цирконием (Al–Zr) широко применяются в электротехнике, автомобилестроении, роботостроении, аэрокосмической и других отраслях, в то время как лигатуры Al–Zr востребованы при производстве многофункциональных алюминиевых сплавов, в том числе, сплавов Al–Zr. Преимущество алюминиевых лигатур заключается в уменьшении затрат на транспортировку готовой продукции и повышенное извлечение из исходного сырья ценного компонента – циркония.

В настоящее время наиболее распространенными способами опытно-промышленного производства лигатур Al–Zr являются:

– прямое смешение и прессование чистых порошков циркония и алюминия в брикеты с содержанием циркония до 70–80 мас. %, с последующим растворением этих брикетов в алюминии [1];

– алюминотермическое восстановление цирконий-содержащих солей с получением лигатур Al–Zr с содержанием циркония до 6 мас. % [2–4].

Несмотря на простоту и эффективность предложенные методы обладают рядом существенных недостатков, среди которых: использование дорогих реагентов (порошки чистого циркония и алюминия, фторцирконаты); необходимость использования защитной атмосферы и покровно-рафинирующего солевого флюса, который быстро насыщается по оксидам. Это повышает стоимость получаемых лигатур и приводит к потерям ценных компонентов.

Перспективным представляется получение лигатур Al–Zr с использованием в качестве источника циркония его оксида, который в значительных количествах содержится в природных ресурсах и техногенных отходах [5, 6]. Комплексная переработка такого сырья с получением лигатур Al–Zr возможна при электролизе оксидно-фторидных расплавов. Известны попытки опытно-промышленной реализации способа сплавов и лигатур Al–Zr при электролизе криолит-глиноземного расплава с добавками ZrO_2 [7], однако какого-либо развития они не нашли.

В данной работе была исследована возможность получения лигатур Al–Zr при электролизе расплавов $KF-NaF-AlF_3$ с добавками Al_2O_3 и ZrO_2 .

Эксперимент. Синтез лигатур Al–Zr проводили в тиглях из графита и корунда на воздухе при 720–950 °C. При электролизе использовали графитовый анод и жидкий алюминиевый катод. Электролиз проводили в гальваностатических условиях при катодной плотности тока до 0.6 А/см² [8]). Элементный состав полученных лигатур определяли спектрально-эмиссионным методом и рентгенофазовым анализами с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). Структуру и распределение Zr в лигатурах анализировали на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK) (SEM и EDX анализы). Микротвердость шлифов лигатуры измеряли при помощи микротвердометра DuraScan (EmcoTest, Austria). Для измерений из отливок лигатур изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального оборудования (Struers, Denmark).

Результаты. Перед электролизом была исследована кинетика алюминотермического восстановления оксида ZrO_2 , растворенного в расплавах $KF-NaF-AlF_3$. В зависимости от температуры и состава расплава восстановление протекает в течение 60–120 мин., при этом увеличению извлечения циркония из оксида в алюминий способствуют

перемешивание алюминия, повышение температуры и снижение доли NaF в расплаве KF-NaF-AlF_3 . Это можно объяснить большей растворимостью и скоростью растворения как исходного ZrO_2 , так и продукта алюминотермической реакции (Al_2O_3) в расплаве KF-AlF_3 [4, 8]. В целом при алюминотермическом синтезе удалось получить сплавы и лигатуры Al–Zr с содержанием циркония от 0.2 до 1.1 мас. % при извлечении циркония из оксида от 82 до 96 %.

В ходе электролиза расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при температуре от 720 до 950 °С алюминий механически перемешивали, а в расплав периодически подгружали ZrO_2 в соответствии с пропущенным количеством электричества. В результате были получены лигатуры Al–Zr с содержанием циркония от 2 до 15.8 мас. % циркония. При этом извлечение циркония из его оксида составило 96–99.5 %.

На Рис. 1 приведены оптические микрофотографии типичной лигатуры AlZr15 [9] при разном увеличении. Из них видно, что основная масса циркония в лигатуре представлена фазами интерметаллидного соединения Al_3Zr (по данным РФА) размером от 5 до 50 мкм. По данным химического анализа, полученные лигатуры содержали (мас. %): Si – 0.05; Fe – 0.1; Cu – менее 0.001; K и Na – менее 0.001. Уровень примесей в полученных лигатурах не превышает предел по ГОСТ Р 53777–2010 [9].

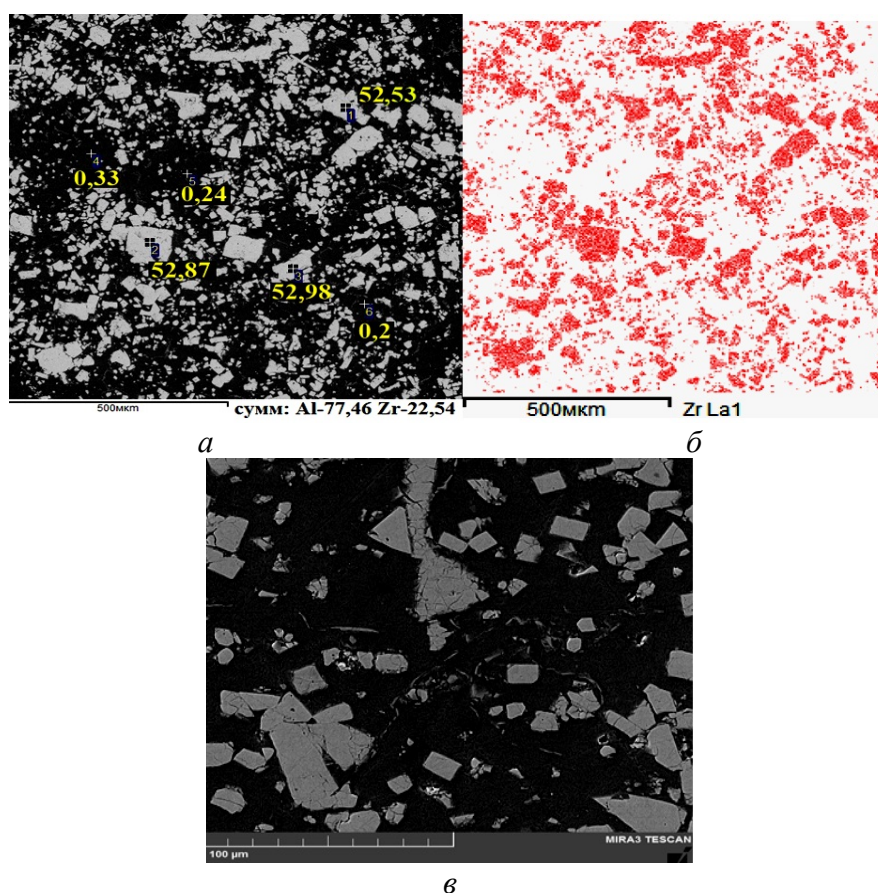


Рис. 1. Микрофотографии лигатуры Al–Zr с 15.8 мас. % циркония, полученной при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ при 820 °С.

Измерена микротвердость полученных сплавов и лигатур Al–Zr (рис. 2). Микротвердость при нагрузке HV 0.01...0.1 в среднем составила: сплавов с 0.4 мас. % циркония – 32–41; лигатуры Al–Zr с 15.8 мас. % циркония – 48–62; фаз Al_3Zr –98–130. Эти значения выше микротвердости чистого алюминия (15–20), измеренной подобным методом.

На основании проведенных исследований подана заявка на изобретение способа получения лигатур Al–Zr с содержанием циркония до 15 мас. %.

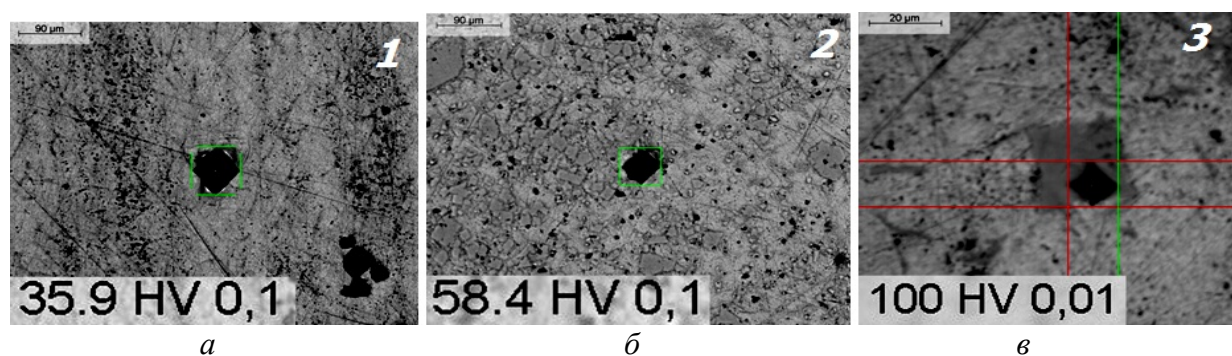


Рис. 2. Микротвёрдость сплавов Al–Zr: а – 0.4, б – 15.8, в – Al_3Zr

Благодарности. Анализы состава и структуры полученных сплавов выполнены с использованием оборудования и методик в ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Огородов Д. В. Способы получения лигатуры Al–Zr (обзор) / Д. В. Огородов, Д. А. Попов, А. В. Трапезников // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 2–11.
2. Скачков В. М. Получение Sc-, Zr-, Hf-, Y-лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей / В. М. Скачков, С. П. Яценко // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 22–26.
3. Металлотермическое восстановление циркония из оксидов / С. Н. Агафонов [и др.] // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 66–70.
4. Synthesis of Al–Zr alloys via ZrO_2 aluminium-thermal reduction in KF-AlF_3 -based melts / P. S. Pershin [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. V. 48. P. 1962–1969.
5. Rare Earth Deposits of the Murmansk Region, Russia – A Review / A. O. Kalashnikov [et al.] // Economic Geology. 2016. V. 111. P. 1529.
6. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка красного шлама глиноземного производства / А. В. Вайлерт [и др.] // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 27–31.
7. Напалков В. И. Легирование и модифицирование магния и алюминия / В. И. Напалков, С. В. Махов. Москва : МИСИС, 2002. 376 с.

8. Катодные процессы при синтезе сплавов Al–Zr в расплаве KF–AlF₃–Al₂O₃–ZrO₂ / П. С. Першин [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 49 (2). С. 110–116.
9. ГОСТ Р 53777–2010 Лигатуры алюминиевые. Технические условия. 11 с.